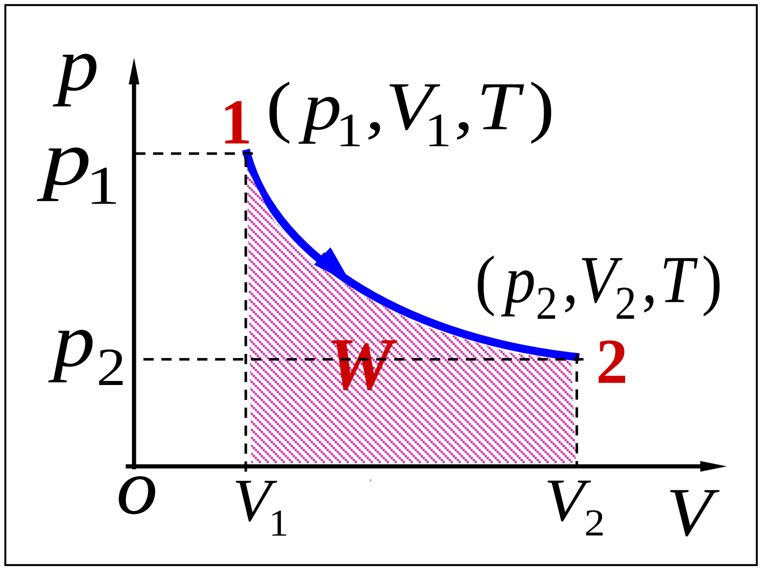
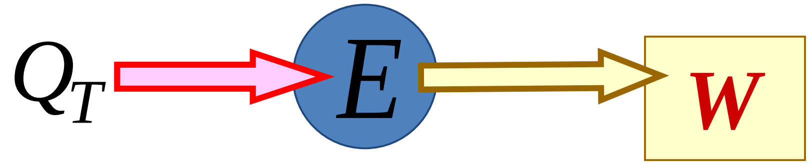
一 热力学第二定律的两种表述

1 开尔文表述 不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只使单一热源冷却来做功，而不放出热量给其它物体，或者说不使外界发生任何变化．

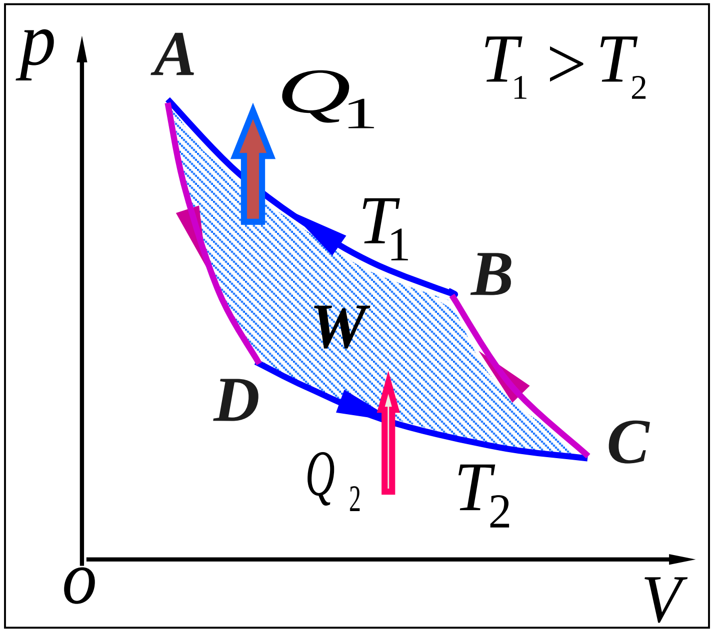


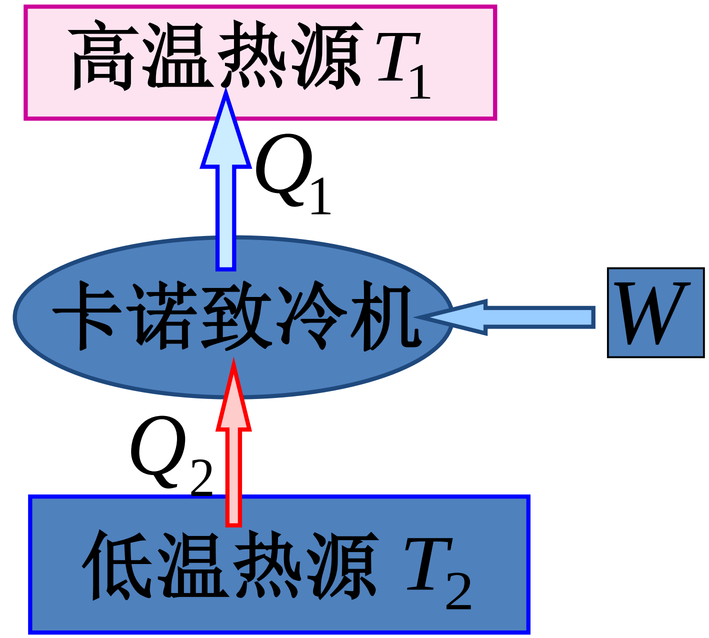


等温膨胀过程是从单一热源吸热作功，而不放出热量给其它物体，但它是非循环过程.

2 克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体**自动**传到高温物体而**不**引起外界的变化.





虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界作功且使环境发生变化．

注 意

1 热力学第二定律是大量实验和经验的总结.

2 热力学第二定律开尔文表述与克劳修斯表述具有等效性 .

3 热力学第二定律可有多种表述，每种表述都反映了自然界过程进行的方向性 .

二 可逆过程与不可逆过程

- **可逆过程**：在系统状态变化过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而且不引起其它变化，这样的过程叫做可逆过程．

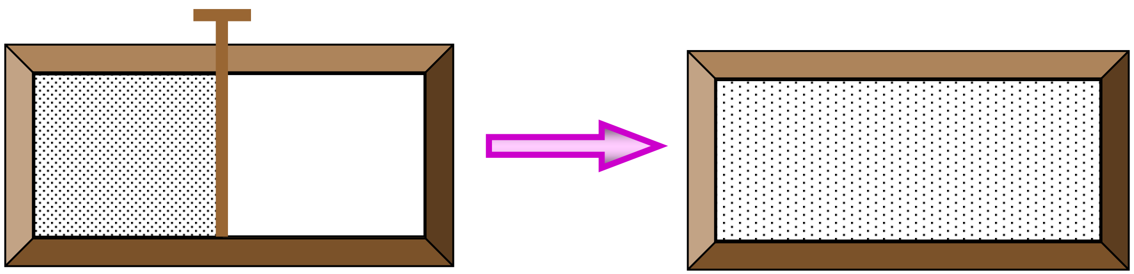
可逆过程的条件

准静态过程（无限缓慢的过程），且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程．

无耗散的准静态过程才是可逆过程

◆ **不可逆过程**：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽能重复但必然会引起其它变化，这样的过程叫做不可逆过程.

非准静态过程为不可逆过程.



(p_1, V_1, T) (p_2, V_2, T)

绝热自由膨胀过程是不可逆的 .

◆ 热力学第二定律的实质

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的．

➢ 热功转换

功 $\xrightarrow{\text{完全}}$ 热

热 $\xrightarrow{\text{不完全}}$ 功

有序 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 无序

➢ 热传导

高温物体 $\xrightarrow{\text{自发传热}}$ 低温物体

低温物体 $\xrightarrow{\text{非自发传热}}$ 高温物体

非均匀、非平衡 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 均匀、平衡

三 卡诺定理

（1）在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率．

（2）工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率．

以卡诺机为例，有

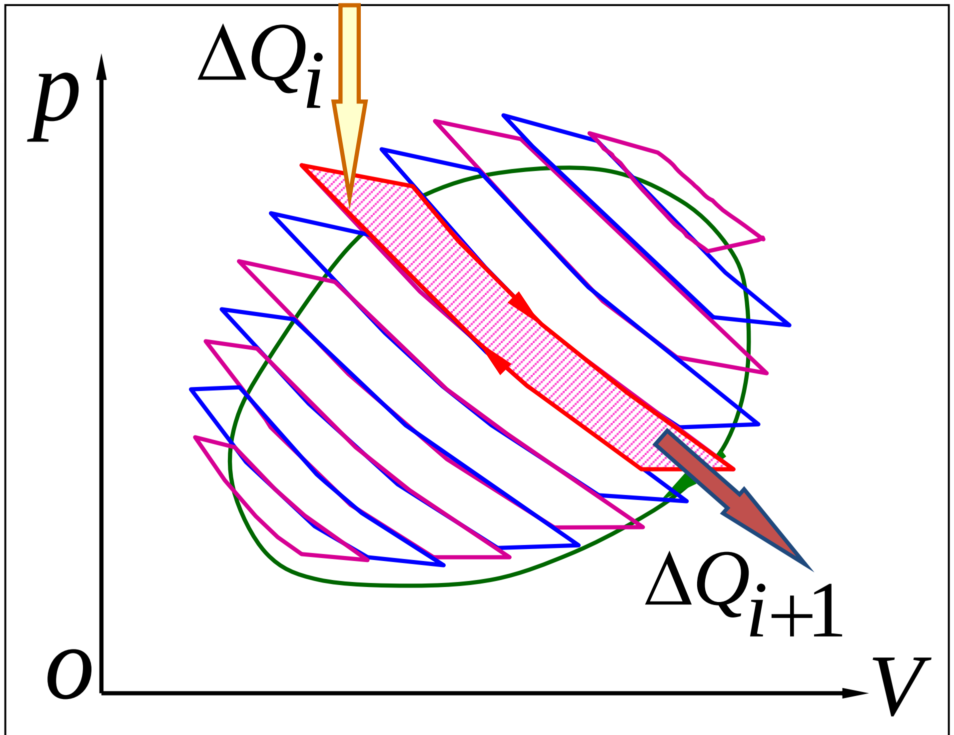
$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \le 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad \begin{cases} < & （不可逆机） \\ = & （可逆机） \end{cases}$$

符号约定：

系统吸热：+　　系统放热：−

$$\frac{Q_L}{Q_H} \le -\frac{T_L}{T_H} \qquad \frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} \le 0$$

任意循环可视为由许多卡诺循环所组成.



一微小卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i}+\frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}}\leq 0$$

对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}\leq 0$$

$i\to\infty$ 时，则 $\oint\frac{\mathrm{d}Q}{T}\leq 0$ 克劳修斯不等式

◆ **结论：** 对任一循环过程，热温比之和小于或者等于零.

一 熵

1 熵概念的引入

如何判断孤立系统中过程进行的方向？

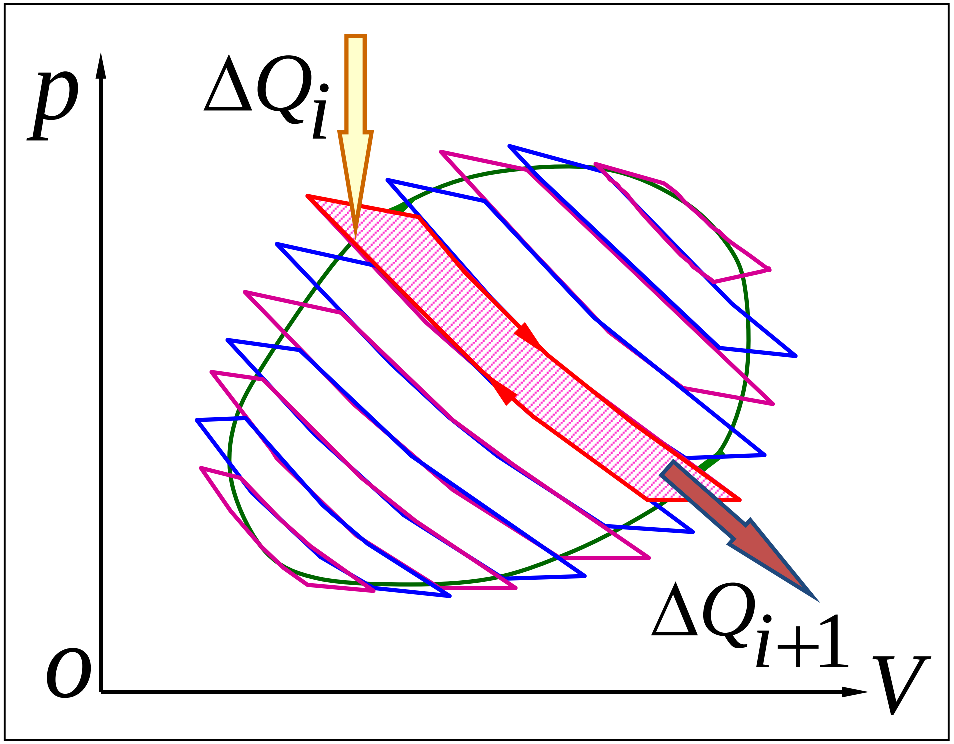
可逆卡诺机 $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{\boxed{Q_2}}{T_2} = 0$$

热温比 $\frac{Q}{T}$ 等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比 .

- **结论：** 可逆卡诺循环中，热温比总和为零 .

- 任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成.



一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i}+\frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}}=0$$

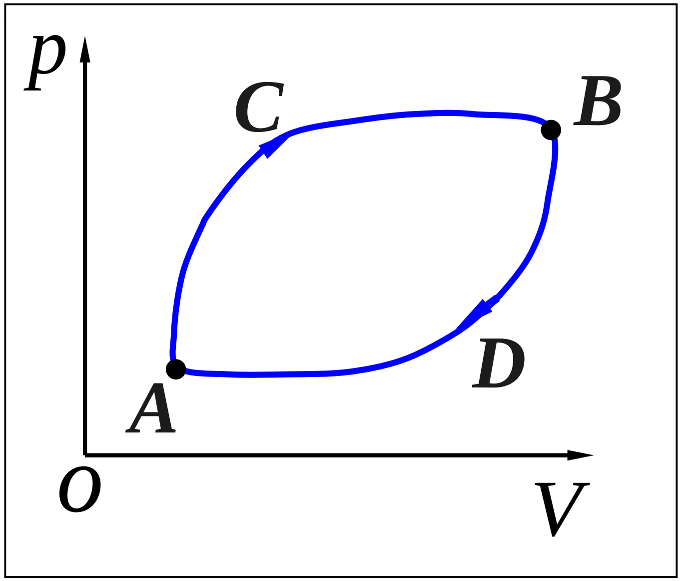
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}=0$$

$i\to\infty$ 时，则 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$

◆ **结论**：对任一可逆循环过程，热温比之和为零．

2 熵是态函数



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

可逆过程 $$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

可逆过程

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

- 熵的单位 J/K

◆ 在可逆过程中，系统从状态*i*变化到状态*f*，其热温比的积分只决定于初末状态而与过程无关. 可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称为熵(符号为S）.

1923年5月，普朗克在南京东南大学作“热力学第二定律及熵之观念”报告时我国胡刚复教授将“entropy”译成熵，他从它是用温度去除热量变化即求商数出发，把“商”字加“火”字旁译成了熵。

冯端，冯少彤《熵的世界》，科学出版社2005

物理意义

热力学系统从初态 i 变化到末态f，系统**熵的增量**等于初态 A 和末态 B 之间任意一可逆过程热温比（ $\mathrm{d}Q/T$）的积分.

可逆过程 $$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

无限小可逆过程 $$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}}$$

二 熵变的计算

（1）熵是态函数，与过程无关．因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变．

（2）当系统分为几个部分时， 各部分的熵变之和等于系统的熵变．

p277 例5 理想气体的熵变. 设有一理想气体，其状态参量由 p_1, V_1, T_1 变化到 p_2, V_2, T_2，在此过程中气体的熵改变了

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

由热力学第一定律，上式可以写成

$$\Delta S = \int \frac{dE + pdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V}$$

$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想气体在等温过程中的熵变为

$$\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想气体在等体过程中的熵变为

$$\Delta S_V = \nu C_{V,m} R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

理想气体在等压过程中的熵变为

$$\Delta S_p = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu (C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

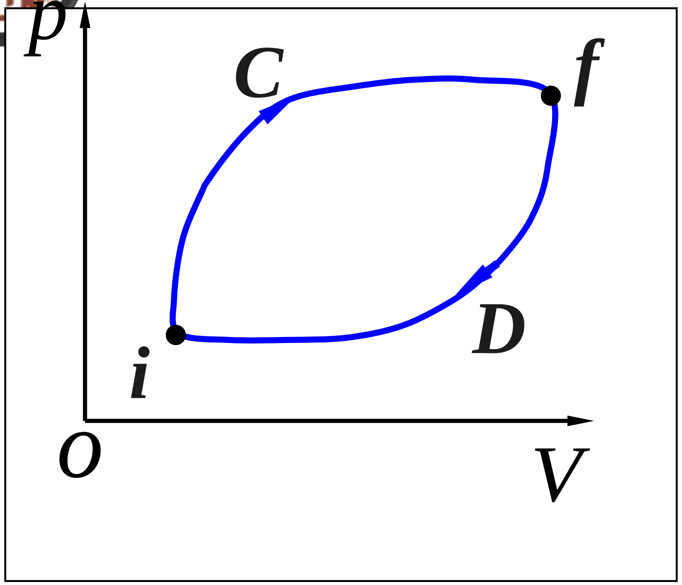
三 熵增加原理：

孤立系统中的熵永不减少.

$\boxed{\Delta S \geq 0}$

$$\begin{cases} \text{孤立系统不可逆过程} \quad \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} \quad \Delta S = 0 \end{cases}$$

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加 .



$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{iCf} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{fDi,R} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

可逆过程 $\int_{fi,R} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_i - S_f$

任意过程

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

无限小任意过程

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

平衡态 $A \xrightarrow{\text{可逆过程}}$ 平衡态 B （熵不变）

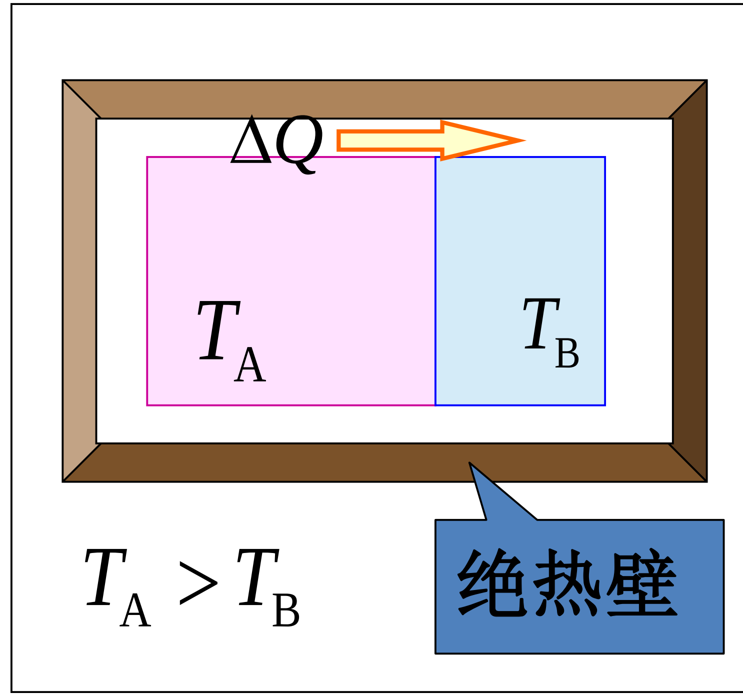
非平衡态 $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$ 平衡态（熵增加）

- 熵增加原理成立的条件： 孤立系统或绝热过程.

- 熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据 .

例2 求热传导中的熵变.

设在微小时间 Δt 内，从 A 传到 B 的热量为 ΔQ.



$$\Delta S_{\mathrm{A}} = \frac{-\Delta Q}{T_{\mathrm{A}}} \qquad \Delta S_{\mathrm{B}} = \frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{B}}}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{A}} + \Delta S_{\mathrm{B}} = -\frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{A}}} + \frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{B}}}$$

$$\because T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{B}} \qquad \therefore \Delta S > 0$$

孤立系统中不可逆过程熵是增加的.

四 熵增加原理与热力学第二定律

热力学第二定律亦可表述为：一切自发过程总是向着熵增加的方向进行．

一 熵与无序

热力学第二定律的实质：自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的．

热功转换　功 $\underset{\text{不完全}}{\overset{\text{完全}}{\rightleftharpoons}}$ 热

有序 $\Longrightarrow$ 无序

热传导

$$\text{高温物体} \underset{\text{非自发传热}}{\overset{\text{自发传热}}{\rightleftharpoons}} \text{低温物体}$$

非均匀、非平衡 $\Rightarrow$ 均匀、平衡

扩散过程

$$V \underset{\text{外力压缩}}{\overset{\text{自发}}{\rightleftharpoons}} V+\Delta V$$

二 无序度和微观状态数

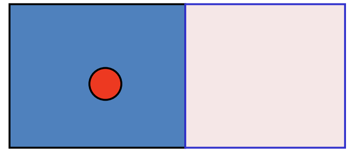
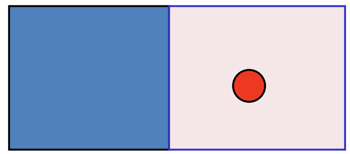
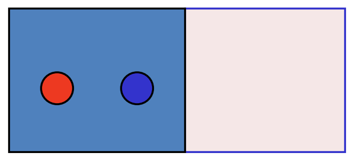
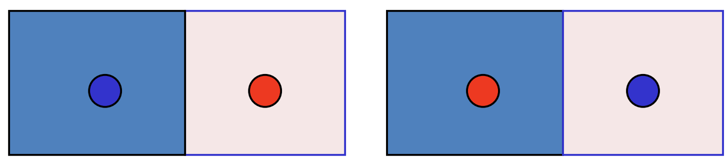
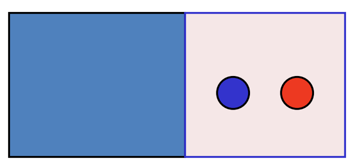
◆ 不可逆过程的本质

系统从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态进行的过程 .

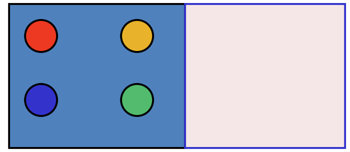
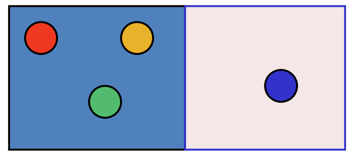
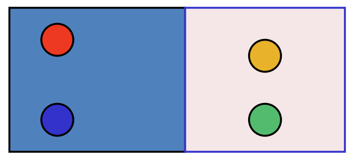
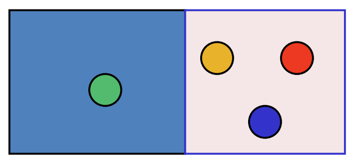
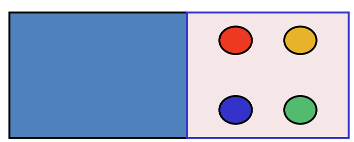
◆ 一切自发过程的普遍规律

概率小的状态 $\longrightarrow$ 概率大的状态

讨论：N个可分辨粒子的经典系统

	宏观态	微观态	热力学概率W
$N=1$	L^1R^0		1
$N=2$	L^0R^1		1
	L^2R^0		1
	L^1R^1		2
	L^0R^2		1

$N=4$

宏观态	微观态	热力学概率W
L^4R^0		1
L^3R^1		4
L^2R^2		6
L^1R^3		4
L^0R^4		1

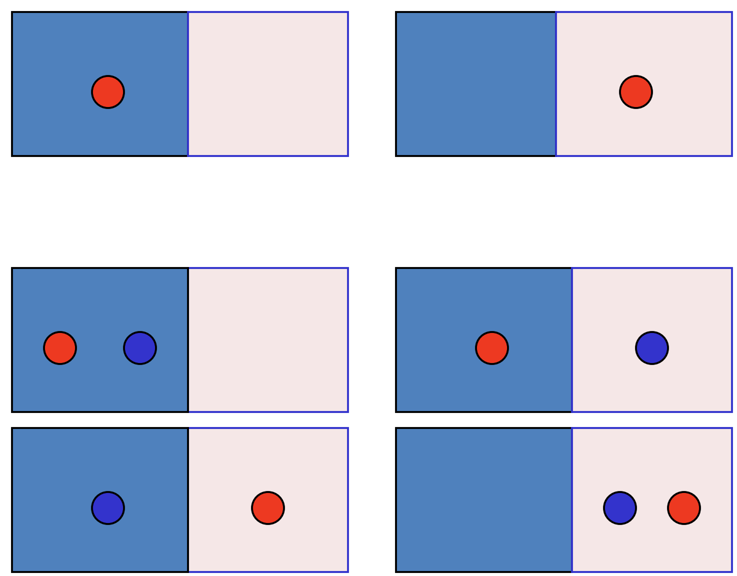
$$(L+R)^N=\sum C_N^t L^t R^{N-t}$$

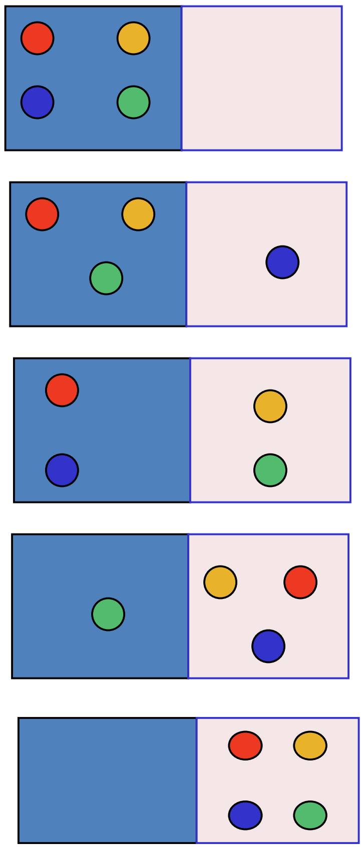
◆ 讨论 N 个粒子在空间的分布问题

可分辨的粒子集中在左空间的概率

$N=1,\quad W=1/2$

$N=2,\quad W=1/4$





$n_1 = 1$

$n_2 = 4$

$n_3 = 6$

$n_3 = 4$

$n_5 = 1$

可分辨粒子总数 $N = 4$

第 i 种分布的可能状态数 n_i

各种分布的状态总数 $\sum_i n_i = 16$

粒子集中在左空间的概率

$$W = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$$

粒子均匀分布的概率

$$W' = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

熵与热力学概率 玻耳兹曼关系式

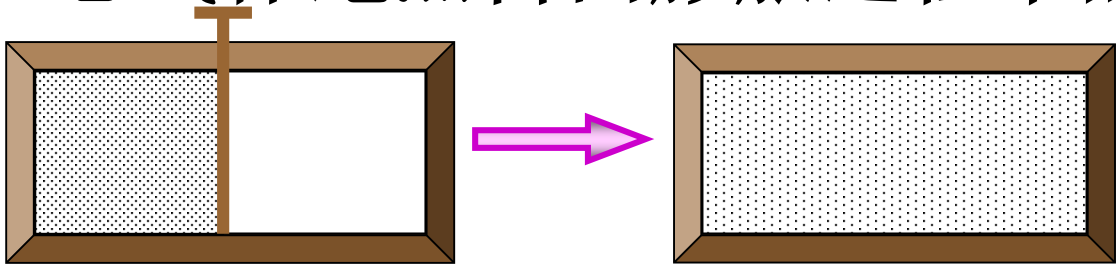
熵 $$S = k\ln W$$

W 热力学概率（微观状态数）、无序度、混乱度.

（1）熵的概念建立，使热力学第二定律得到统一的定量的表述 .

（2）熵是孤立系统的无序度的量度.（平衡态熵最大.）（W 愈大，S 愈高，系统无序度愈高.）

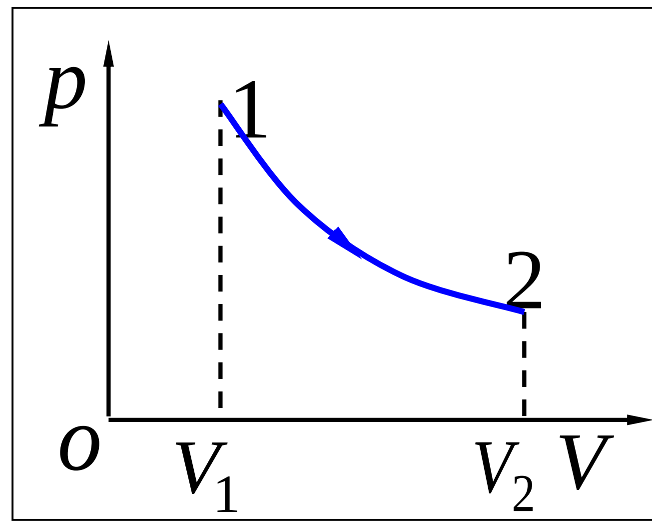
P277例4 理想气体绝热自由膨胀过程中的熵变．



(p_1, V_1, T)　　　　(p_2, V_2, T)

$$\because Q = 0,\quad W = 0,\quad \therefore \Delta E = 0,\quad \Delta T = 0$$

在态1和态2之间假设一可逆等温膨胀过程



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

不可逆

熵 $S = k\ln W$

理想气体绝热自由膨胀 $W \propto V^N$

$$\Delta S = k\ln\frac{W_f}{W_i} = k\ln\frac{V_f^N}{V_i^N}$$

$$\Delta S = Nk\ln\frac{V_f}{V_i} = \nu R\ln\frac{V_f}{V_i}$$

玻耳兹曼的墓碑

为了纪念玻耳兹曼给予熵以统计解释的卓越贡献，他的墓碑上寓意隽永地刻着 $S = k \ln W$ 这表示人们对玻耳兹曼的深深怀念和尊敬.

耗 散 结 构

（1）宇宙真的正在走向死亡吗？

实际宇宙发展充满了无序到有序的发展变化 .

（2） 生命过程的自组织现象

生物生长和物种进化是从无序到有序的发展.

（3） 无生命世界的自组织现象

云、雪花、太阳系、化学实验、热对流、激光等.

开放系统的熵变

（和外界有能量交换和物质交换的系统叫开放系统）

开放系统熵的变化 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{e}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{i}}$

$\boxed{\mathrm{d}S_{\mathrm{e}}}$ → 系统与外界交换能量或物质而引起的熵流

$\boxed{\mathrm{d}S_{\mathrm{i}}}$ → 系统内部不可逆过程所产生的熵增加

孤立系统 $\mathrm{d}S_{\mathrm{i}} \geq 0, \quad \mathrm{d}S \geq 0$

开放系统 $\mathrm{d}S_{\mathrm{i}} \geq 0, \quad \mathrm{d}S_{\mathrm{e}} < 0$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{i}} \leq \left| dS_{\mathrm{e}} \right|, \quad \mathrm{d}S < 0$$

埃尔温·薛定谔《生命是什么》

生命赖负熵而生存